

TENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 08 August 2000 (08.08.00)	
International application No. PCT/JP99/07082	Applicant's or agent's file reference P-33688
International filing date (day/month/year) 16 December 1999 (16.12.99)	Priority date (day/month/year) 17 December 1998 (17.12.98)
Applicant KIMURA, Takao et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

13 July 2000 (13.07.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Alejandro HENNING

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

HAGINO, Taira
Eikoh Patent Office
28th floor, ARK Mori Building
12-32, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-6028
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 20 March 2000 (20.03.00)	
Applicant's or agent's file reference P-33633	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP99/07082	International filing date (day/month/year) 16 December 1999 (16.12.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 17 December 1998 (17.12.98)
Applicant PETROLEUM ENERGY CENTER et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
17 Dec 1998 (17.12.98)	10/359734	JP	10 Marc 2000 (10.03.00)
17 Dec 1998 (17.12.98)	10/359735	JP	10 Marc 2000 (10.03.00)
15 Nov 1999 (15.11.99)	11/324242	JP	10 Marc 2000 (10.03.00)
15 Nov 1999 (15.11.99)	11/324243	JP	10 Marc 2000 (10.03.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Fax: +41 (0)22 743 7435

Authorized officer

Taleb Akremi

Telephone No. (+41-22) 338 53.38



4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J 27/053, C10G 69/08, 35/085, 45/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C10G 1/00-75/04, C07B 61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L(QUESTEL) ISOMERISATION AND HYDROGENATION AND (LIGHT AND HYDROCARBON AND OIL)
JICST(JOIS) ((Suisoka * Datsuryu * Iseika) * Shokubai) * Zirconi? (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-68144, A (Shin Daikyowa Sekiyu Kagaku K.K.), 07 March, 1990 (07.03.90), Claims; page 3, upper right column, lines 14- 20 (Family: none)	1-6
A	JP, 5-210176, A (NIPPON OIL COMPANY, LTD.), 02 August, 1994 (02.08.94), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 9-103681, A (JAPAN ENERGY CORPORATION), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 9-290160, A (Sekiyu Sangyo Kasseika Center, et al.), 11 November, 1997 (11.11.97), Par. Nos. 0027, 0031, 0032; Examples (Family: none)	1-6
P, A	JP, 11-181448, A (Cosmo Research Institute, et al.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims & WO, 99/33937, A1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2000 (14.03.00)Date of mailing of the international search report
28 March, 2000 (28.03.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



E P

US

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P-33688	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 7 0 8 2	国際出願日 (日.月.年) 1 6 . 1 2 . 9 9	優先日 (日.月.年) 1 7 . 1 2 . 9 8
出願人 (氏名又は名称). 財 団 法 人 石 油 産 業 活 性 化 セ ン タ ー		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

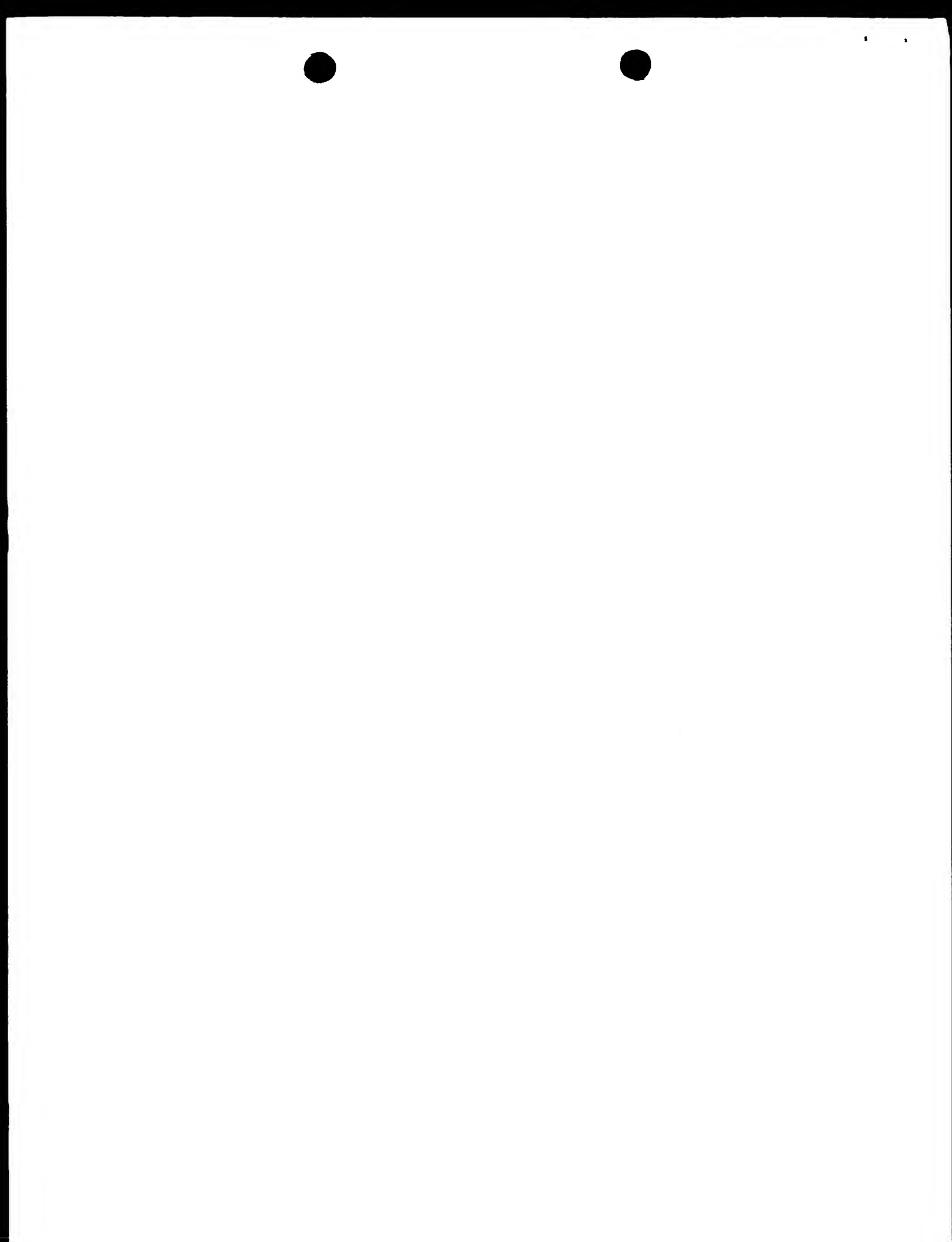
6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B 01 J 27/053, G 10 G 69/08, 35/085, 45/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B 01 J 21/00-38/74, G 10 G 1/00-75/04, C 07 B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L(QUESTEL) ISOMERISATION AND HYDROGENATION AND (LIGHT AND HYDROCARBON AND OIL)
 JICSTファイル(JOIS) ((スイカ * ダツリュウ * 伐伐) * ショクハイ) * シルコニ?

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-68144, A(新大協和石油化学株式会社)7.3月.1990(07.03.90), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第14-20行(ファミリーなし)	1-6
A	JP, 6-210176, A(日本石油株式会社)2.8月.1994(02.08.94), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	JP, 9-103681, A(株式会社ジャパンエナジー)22.4月.1997(22.04.97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	JP, 9-290160, A(財団法人石油産業活性化センター 外1名)11.11月.1997(11.11.97), 段落0027, 0031, 0032, 実施例(ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.03.00

国際調査報告の発送日

28.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

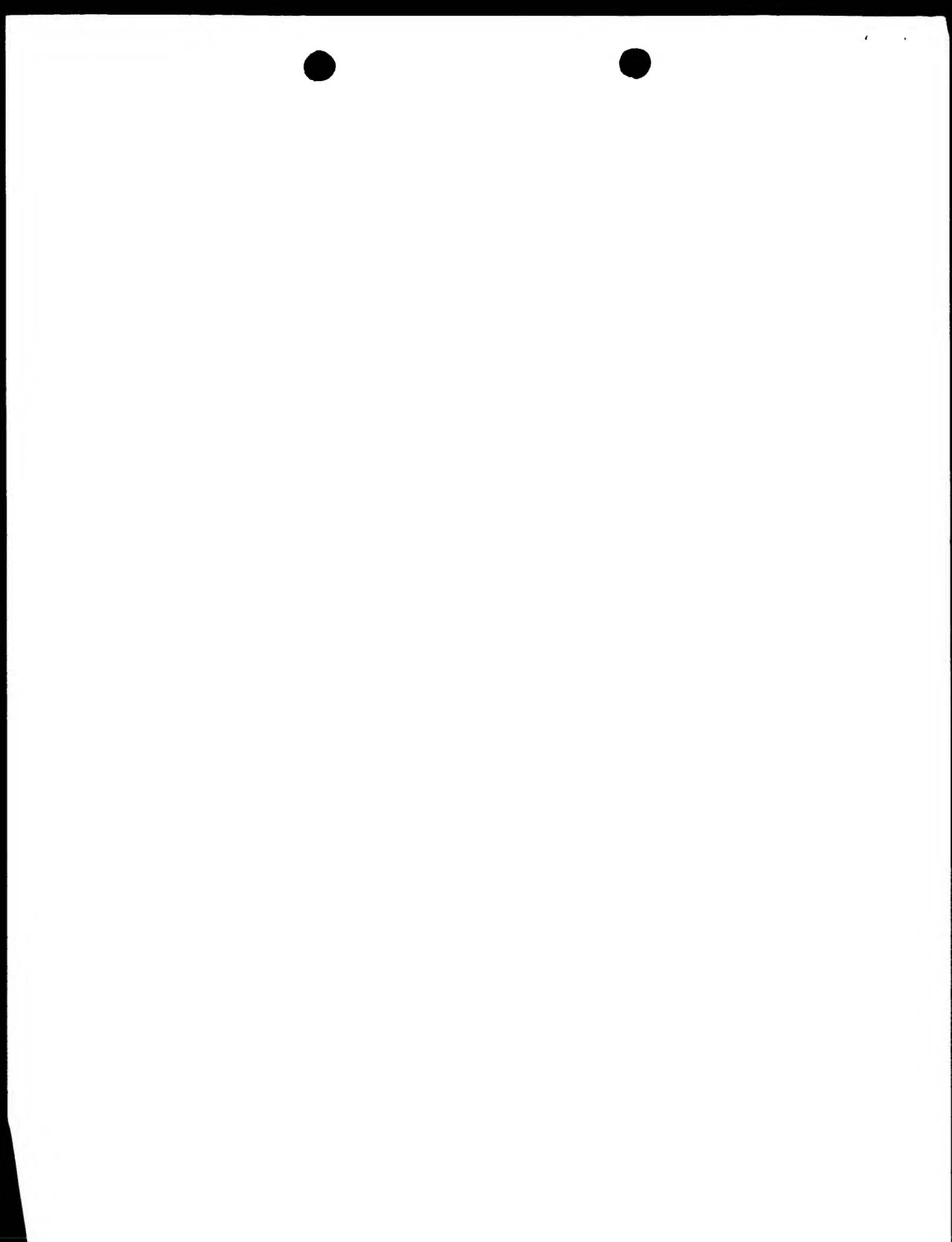
特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

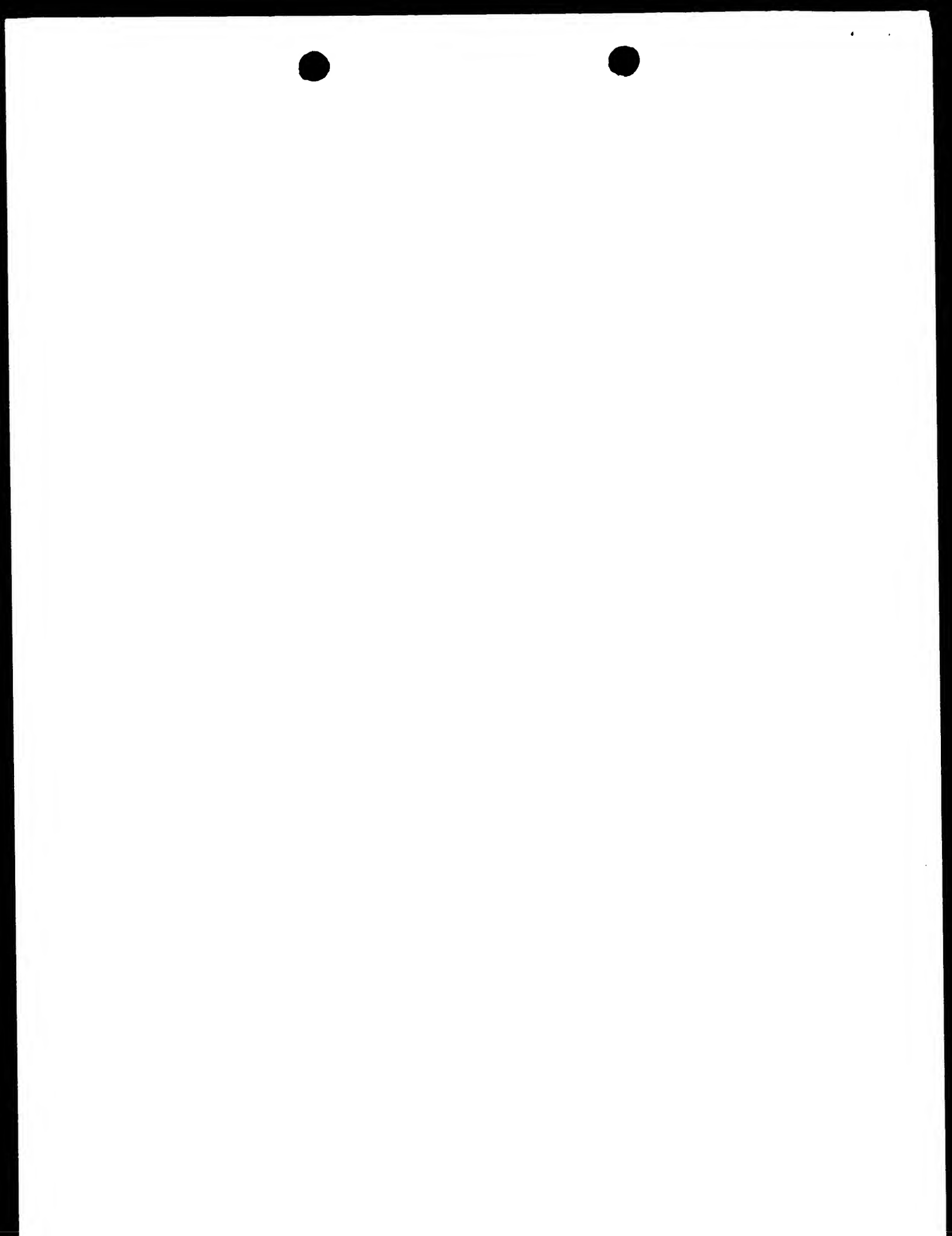
9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP, 11-181448, A(株式会社コスモ総合研究所 外1名) 6.7月. 1999(06.07.99), 特許請求の範囲&WO, 99/33937, A1	1-6



P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[P C T 3 6 条及びP C T 規則70]


REC'D 06 OCT 2000

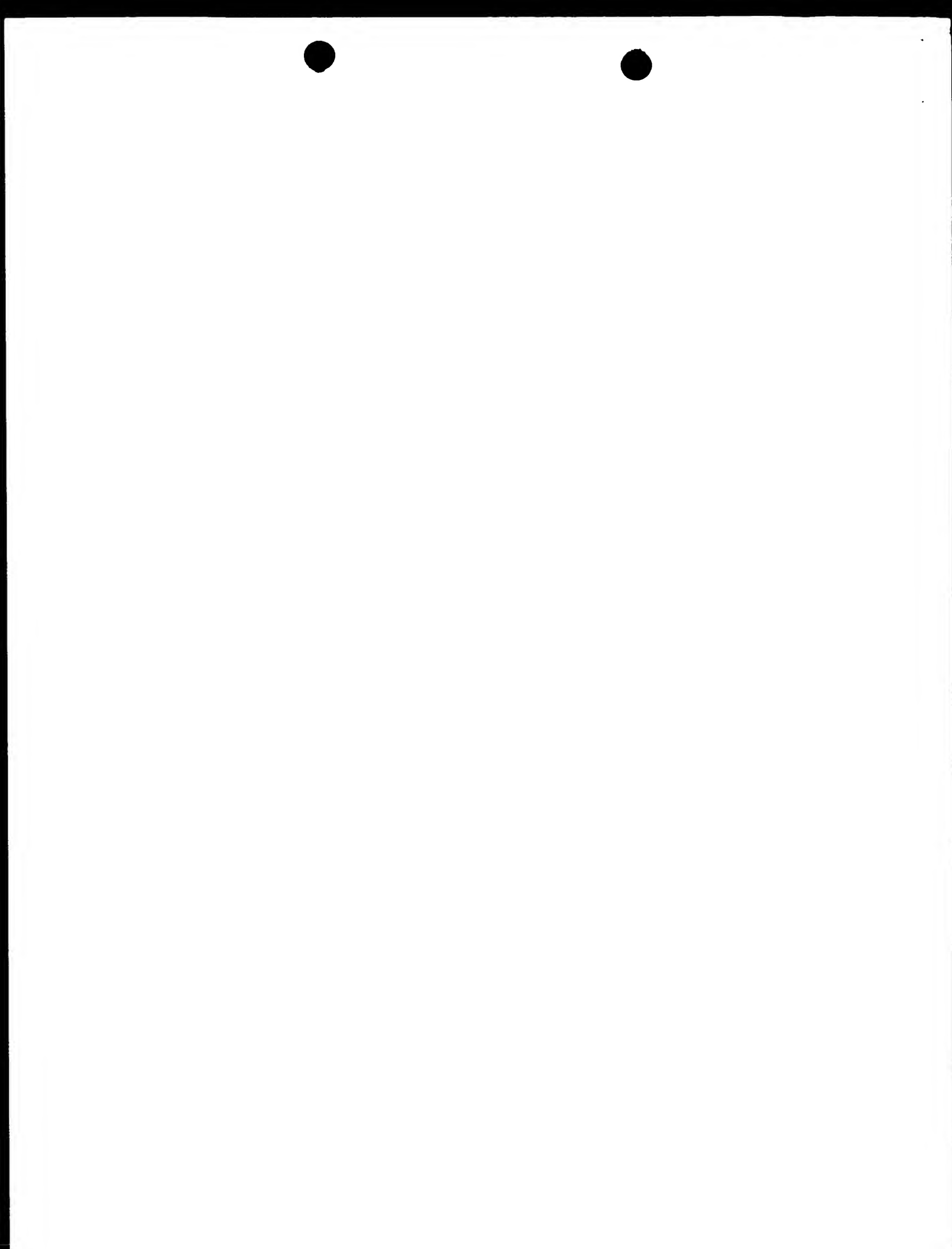
WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 P-33688	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/07082	国際出願日 (日.月.年) 16.12.99	優先日 (日.月.年) 17.12.98
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ B01J 27/053, C10G 69/08, 35/085, 45/10		
出願人 (氏名又は名称) 財団法人石油産業活性化センター		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT 36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT 規則70.16及びPCT 実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - II ☐ 優先権
 - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - IV ☐ 発明の単一性の欠如
 - V ☒ PCT 35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - VI ☒ ある種の引用文献
 - VII ☐ 国際出願の不備
 - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 13.07.00	国際予備審査報告を作成した日 20.09.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 関 美 祝 	4 G 9045
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ、 図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ、 図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ、 図、 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

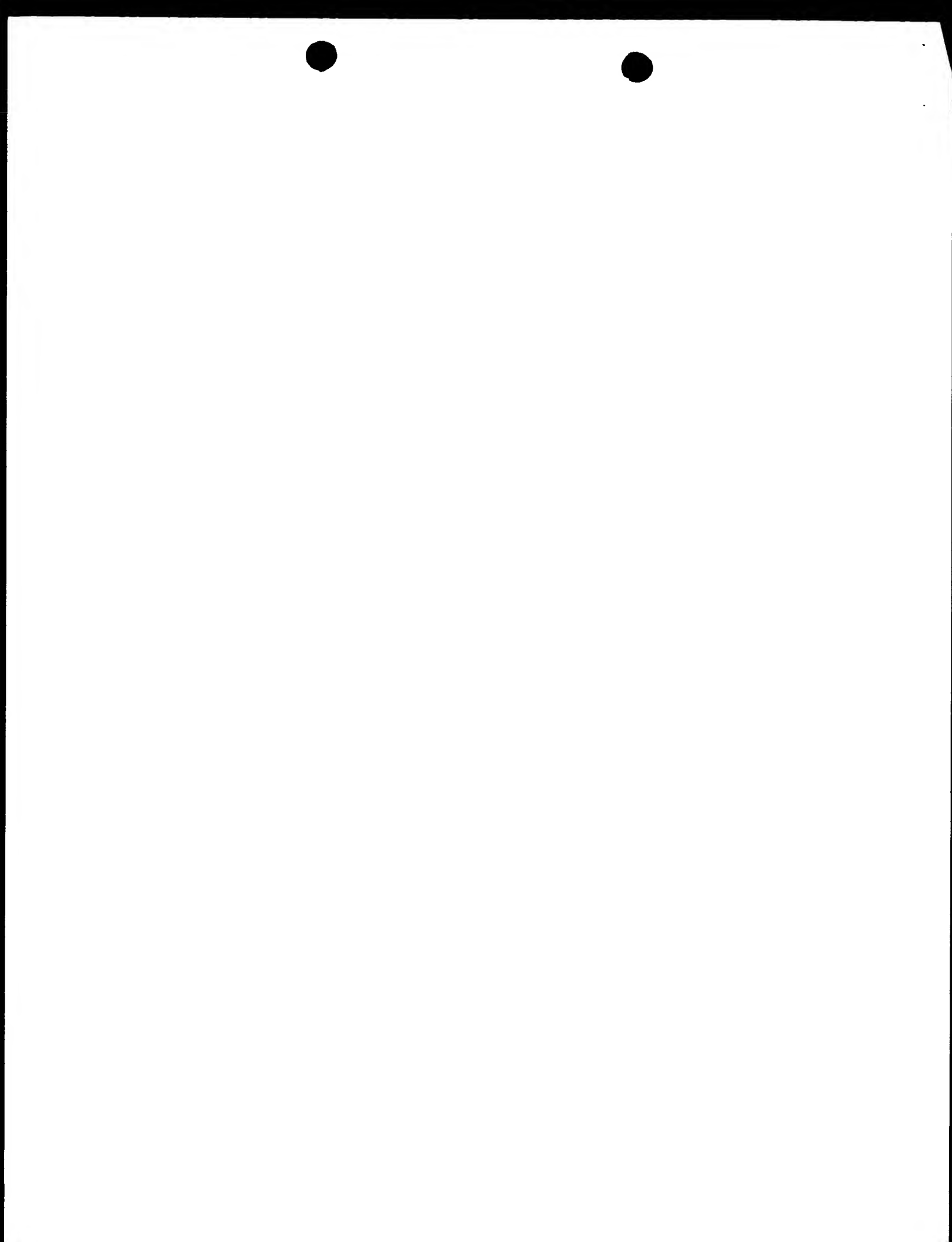
1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 - 6	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1 - 6	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1 - 6	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1～6に係る発明は、国際調査報告で引用された何れの文献にも開示されておらず新規性を有する。

特に、軽質炭化水素油の水素化脱硫と異性化とを同時に達成できる触媒組成物は、最も関連のある先行技術文献であると認められる文献1:特開平9-290160号公報にも開示されていない。また、その触媒組成物の製造方法、使用方法に関しても国際調査報告で引用された何れの文献にも開示されておらず、当業者にとって自明なものでもない。



VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 2000-169863, A 「E, X」	20.06.00	04.12.98	

特許請求の範囲、明細書0009, 0012, 0015, 0017, 0029段落、実施例の記載参照。
硫酸根と第8, 9, 10族から選ばれる1種以上の金属成分を含むジルコニア担体からなる触媒組成物を用いて原油の蒸留分離により得られるライトナフサ、ホールナフサ等の異性化を行うことが記載されている。

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--



47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P-33688	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/07082	International filing date (<i>day month year</i>) 16 December 1999 (16.12.99)	Priority date (<i>day month year</i>) 17 December 1998 (17.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 27/053, C10G 69/08, 35 085, 45 10		
Applicant PETROLEUM ENERGY CENTER		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items</p> <p>I <input type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 13 July 2000 (13.07.00)	Date of completion of this report 20 September 2000 (20.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP Facsimile No	Authorized officer Telephone No



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/07082

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
page _____, as originally filed
page _____, filed with the demand
page _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form
- ☐ filed together with the international application in computer readable form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

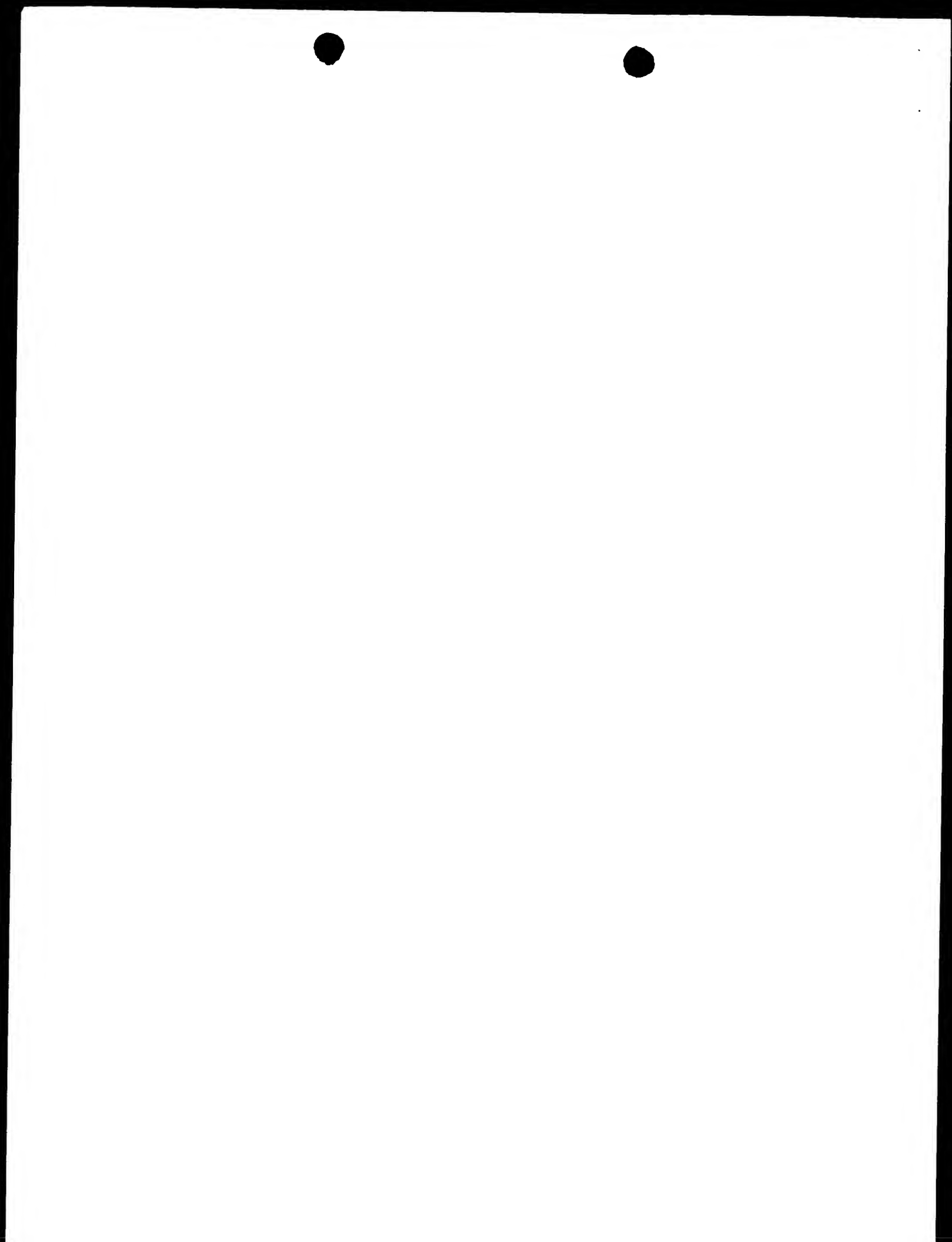
4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets fig. _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/07082

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The subject matters of claims 1-6 appear to be novel, since they are not disclosed in any of the documents cited in the ISR.

A catalyst composition which can simultaneously achieve hydrodesulfurization and isomerization of a light hydrocarbon oil is not disclosed even in document 1 (JP, 9-290160, A), a prior art document considered to have the closest correlation with the present application. Methods of producing and using the catalyst composition are neither disclosed in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/07082

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day month year)	Filing date (day month year)	Priority date (valid claim) (day month year)
-------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------	---

JP.2000-169863.A	20 June 2000 (20.06.2000)	04 December 1998 (04.12.1998)	
------------------	---------------------------	-------------------------------	--

[E.X]

*See supp sheet

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day month year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day month year)
--------------------------------	--	---

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

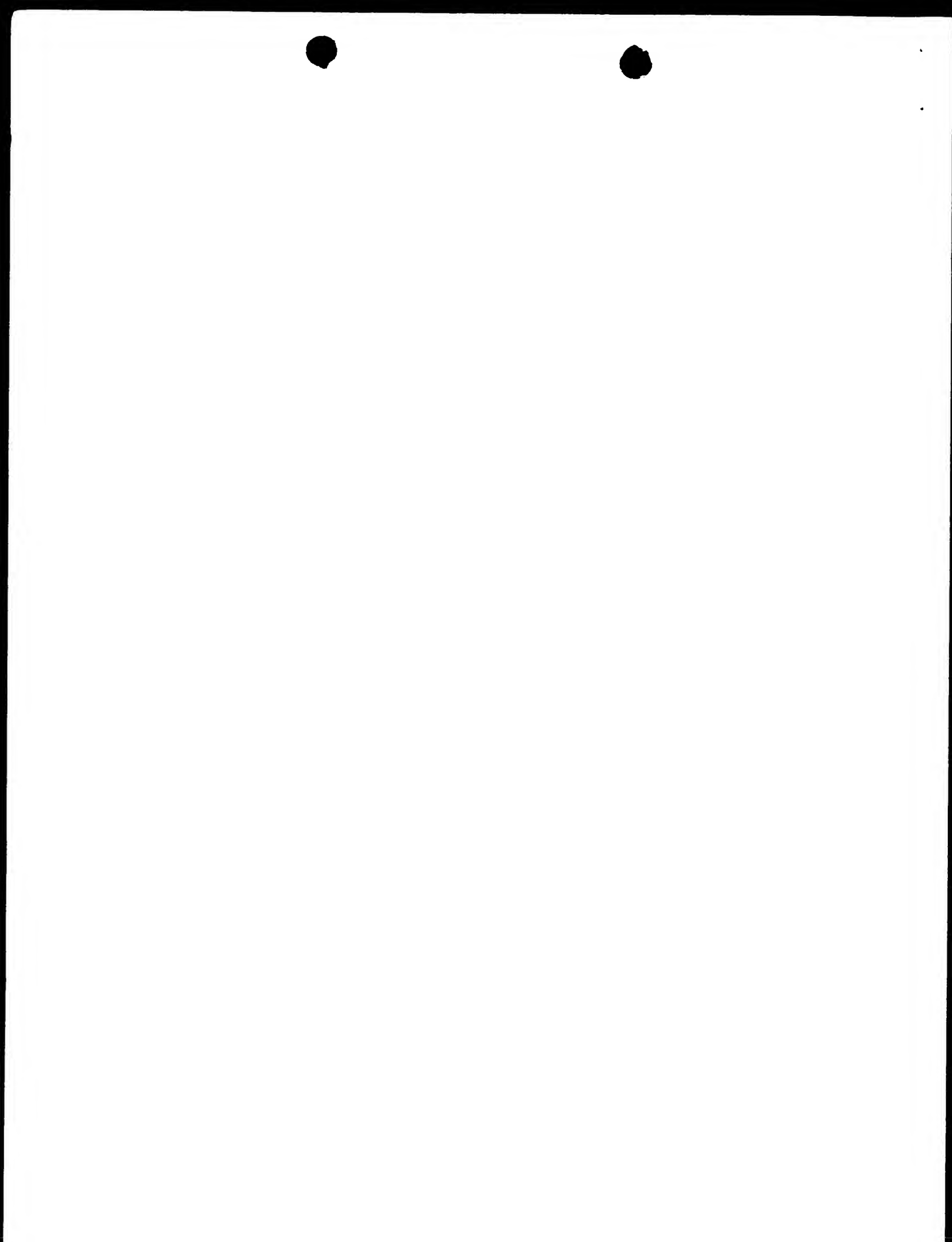
PCT/JP99/07082

Supplemental sheet of Box VI

Continuation of Box VI

See the descriptions of the claims, paragraphs 0009, 0012, 0015, 0017 and 0029 of the specification, and the examples.

It is stated that, for example, the light naphtha and whole naphtha obtained by distillation separation of crude oil are isomerized by using a catalyst composition composed of a zirconia carrier containing sulfate radicals and one or more metals selected from groups 8, 9 and 10.



PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 B01J 27/053, C10G 69/08, 35/085, 45/10	A1	(11) 国際公開番号 WO00/35581 (43) 国際公開日 2000年6月22日(22.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07082 (22) 国際出願日 1999年12月16日(16.12.99) (30) 優先権データ 特願平10/359734 1998年12月17日(17.12.98) JP 特願平10/359735 1998年12月17日(17.12.98) JP 特願平11/324242 1999年11月15日(15.11.99) JP 特願平11/324243 1999年11月15日(15.11.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 財団法人石油産業活性化センター (PETROLEUM ENERGY CENTER)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号 Tokyo, (JP) コスモ石油株式会社(COSMO OIL CO., LTD.)[JP/JP] 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo, (JP)		(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 木村孝夫(KIMURA, Takao)[JP/JP] 大塩敦保(OHSIO, Nobuyasu)[JP/JP] 川村高宏(KAWAMURA, Takahiro)[JP/JP] 萩原和彦(HAGIWARA, Kazuhiko)[JP/JP] 〒340-0112 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ石油株式会社 研究開発センター内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: CATALYST FOR HYDRODESULFURIZATION ISOMERIZATION OF LIGHT HYDROCARBON OIL, METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND METHOD FOR HYDRODESULFURIZATION ISOMERIZATION OF LIGHT HYDROCARBON OIL USING THE CATALYST (54) 発明の名称 軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒、その製造方法、および該触媒を用いた軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法 (57) Abstract A catalyst for conducting hydrodesulfurization and isomerization of a light hydrocarbon oil at the same time, which comprises a carrier comprising zirconium oxide or zirconium hydroxide, 1 to 3 mass % in terms of sulfur, relative to the total weight of the catalyst composition, of sulfate radical and, relative to the total weight of the catalyst composition, (I) 0.05 to 10 mass % of palladium, (II) 0.05 to 10 mass % of palladium and 0.05 to 10 mass % of platinum, or (III) 0.05 to 10 mass % of nickel, and has a specific surface area after burning and stabilization at 550 to 800 °C of 50 to 150 m ² /g; a method for preparation of the catalyst; and a method for hydrosulfurization isomerization of a light hydrocarbon oil using the catalyst.		

(57)要約

軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒であつて、酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムからなる担体、該触媒組成物総重量に対して硫黄分にして1～3質量%の硫酸根、および該触媒組成物総重量に対して(Ⅰ)0.05～10質量%のパラジウム、(ⅠⅠ)0.05～10質量%のパラジウムおよび0.05～10質量%の白金、または(ⅠⅠⅠ)0.05～10質量%のニッケルからなり、550～800℃の温度で焼成安定化後の比表面積が50～150m²/gである触媒、該触媒の製造方法、および該触媒を用いた軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロベニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロバキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャド
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン				
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KR	韓国	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒、その製造方法、
および該触媒を用いた軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法

技術分野

本発明は、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒、その触媒の製造方法、および該触媒を用いた軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法に関し、さらに詳しくは、有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油の水素化脱硫と異性化とを同時に達成することが可能であって、従来技術に比べて簡単な設備で使用でき、経済的な、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒、その触媒の製造方法、および該触媒を用いた軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法に関する。

背景技術

軽質炭化水素油の異性化は、石油精製工業および石油化学工業の分野で従来から広く行なわれている技術である。特に近年、自動車および航空機のエンジンの高性能化に伴い、燃料として使用されるガソリンには高いオクタン価が要求され、それに応えるために、異性化が重要になってきている。これまでも、ガソリンの軽質基材のひとつとして、軽質炭化水素油であるライトナフサを異性化してオクタン価を向上させた、いわゆる異性化ガソリンが用いられている。

軽質炭化水素油を異性化する方法については、従来から数多くの研究がなされており、異性化反応に用いる触媒も種々のものが知られているが、その中で最も有用な異性化触媒として、固体酸触媒を挙げることができる。固体酸触媒の製造方法およびそれを用いた異性化方法は、たとえば特公平5-29503号公報、特公平6-29199号公報に開示されている。

しかし、原油を蒸留した留分のままであるライトナフサのような軽質炭化水素油には、有機硫黄化合物が通常 500～700 ppm 程度含まれていて、これが固体酸触媒の触媒毒となるため、ライトナフサを直接異性化することは、触媒寿命の点から、工業的实施に適するプロセスではなかった。現在実施されているプロセスでは、まず、ライトナフサを $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$ などの水素化脱硫触媒で処理して有機硫黄化合物を硫化水素に変換し、この硫化水素を生成油から分離することによって硫黄含有量を数 ppm 以下に低減させた脱硫ライトナフサを取得し、その後、これを異性化原料油として用いるという、二段階の操作を行なう。つまり、現行の軽質炭化水素油の異性化プロセスにおいては、水素化脱硫工程が異性化工程の前段に必要不可欠である。

もし、軽質炭化水素油の異性化に使用する触媒を、水素化脱硫と異性化とを同時に達成することができるものに置き換えることができれば、異性化プロセスに必要不可欠であった水素化脱硫工程を省略することができ、従来技術に比べてより簡単な設備で、経済的に異性化を行なうことが可能になる。具体的には、既存の軽質炭化水素油の異性化反応塔に耐硫黄性を有する異性化触媒を充填し、異性化の原料油として有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油を供給して、水素化脱硫および異性化反応を同時に行なえるようにすることが望ましい。

発明の開示

本発明の目的は、発明者らの得た上記の新しい知見を生かし、簡便な設備により経済的に、有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油の脱硫と異性化とを同時に達成することができる触媒と、その好適な製造方法を提供することにある。

発明者らは、このような要望に応えることを意図して研究した結果、ある種の固体酸触媒が、炭化水素の異性化活性のみならず有機硫黄化合物に対する脱硫活性をも有し、耐硫黄性に優れた異性化触媒として役立つことを見出した。

本発明は、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒組成物であって、酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムからなる担体、該触媒組成物総重量に対して硫黄分にして1～3質量%の硫酸根、および該触媒組成物総重量に対して（１）0.05～1.0質量%のパラジウム、（２）0.05～1.0質量%のパラジウムおよび0.05～1.0質量%の白金、または（３）0.05～1.0質量%のニッケルからなり、550～800℃の温度での焼成安定化後の比表面積が50～150 m²/gである触媒組成物に関する。

さらに、本発明は、上記触媒組成物を製造する方法であって、

（１） 水酸化ジルコニウムを硫酸根を与える物質で処理し、得られた処理物にパラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、550～800℃の温度で焼成する、

（２） 水酸化ジルコニウムを硫酸根を与える物質で処理し、550～800℃の温度における焼成を行ない、得られた焼成物にパラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、300～700℃の温度で焼成する、

（３） 水酸化ジルコニウム、硫酸根を与える物質、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を混練し、550～800℃の温度で焼成する、または

（４） 水酸化ジルコニウムと硫酸根を与える物質を混練し、550～800℃の温度における焼成を行ない、得られた焼成物にパラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、300～700℃の温度で焼成することからなる製造方法に関する。

さらに、本発明は、上記触媒組成物に、硫黄分含有量700質量 ppm 以下の軽質炭化水素油と水素とを、温度：140～400℃、圧力：1.0～4.5 MPa、LHSV：1.0～10 h⁻¹、H₂/Oil 比：1～3 mol/mol の反応条件下に接触させることを特徴とする軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒組成物（以下、「本発明の触媒」と略す）は、酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムからなる担体に、硫酸根を硫黄分にして1～3質量%含有させるとともに、パラジウムまたはニッケルを0.05～1.0質量%担持させ、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が50～150 m²/gであることを特徴とする（以下、特に断りの無い限り、本発明の触媒中の各成分の質量%は、触媒の全重量中のパーセントを表わす）。

本発明の触媒において、パラジウムを含有する触媒には、さらに白金を0.05～1.0質量%担持させたものも有用である。この場合、白金とパラジウムの割合（Pt/Pd原子比）は、0.1～4が好適である。

本発明の触媒の第一の態様は、上記のように酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムを担体とし、これに硫酸根を硫黄分にして1～3質量%含有させるとともに、パラジウムを0.05～1.0質量%担持させた態様である。好ましいパラジウム担持量は、0.1～5質量%である。パラジウム担持量が0.05質量%未満では脱硫活性が発現せず、一方、1.0質量%より多いとパラジウムの分散性が悪くなり、かえって活性が低下することがある。

本発明の触媒の第二の態様は、パラジウムを含有する触媒に白金を添加することにより、異性化活性をより高くしたものである。この態様において、白金の添加量が0.05質量%未満では白金を添加する効果が得られず、一方、1.0質量%を超えると白金の分散性が悪くなって、異性化活性がむしろ低くなる可能性がある。パラジウムに白金を添加する場合、両者の存在割合（Pt/Pd原子比）は、0.1～4の範囲内が好適である。より好ましい範囲は、Pt/Pd=0.15～2である。

本発明の触媒の第三の態様は、第一の態様におけるパラジウムに代えてニッケルを、上記の担体に、0.05～1.0質量%担持させた態様である。ニッケルの担持量が0.05質量%では、パラジウム担持触媒と同様、ニッケル量が少なくして活性が発現しない。これに対しニッケル担持量が1.0質量%より多いと、ニッケルの分散性が悪くなって金属粒子の粒径が大きくなるため、かえって活性が低いことがあり得る。好ましいニッケル担持量の範囲は、0.1～5質量%である。

担体に与える硫酸根 (SO_4) の量は、硫黄 (S) 分として1～3質量%、好ましくは1.5～2質量%である。硫酸根量が硫黄分として1質量%に達しないと、触媒の酸性度が低いため固体超強酸性が弱く、異性化触媒としての活性が不十分である。3%を超える多量になると、ジルコニアの表面を硫酸根が過剰に覆って積み重なり、活性点をつぶしてしまうため、活性が低下する。

水酸化ジルコニウムには、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ や $\text{Zr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_2$ などが挙げられ、一般には酸化ジルコニウムの水和物 $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ただし $0 < x \leq 2$) で表わされる。

X線回折分析によれば、担体が酸化ジルコニウム (ZrO_2) である場合、その結晶構造には正方晶と単斜晶とが存在する。触媒担体として有用なものは正方晶であり、単斜晶構造の割合が高いと、触媒活性が低くなってしまう。酸化ジルコニウム中の単斜晶構造と正方晶構造の存在比は、触媒のX線回折ピークを測定し、 $\text{Cu K}\alpha$ 線による $2\theta = 28.2^\circ$ (単斜晶構造の主ピーク) のピークと $2\theta = 30.2^\circ$ (正方晶構造の主ピーク) とのX線回折ピーク積分強度比をもって定める。このようにして酸化ジルコニウム中の単斜晶構造と正方晶構造の存在比を算出したときに、その値が、単斜晶/正方晶 $2\theta/80^\circ \sim 0/100^\circ$ の範囲にあることが好ましい。より好ましい範囲は、 $10/90 \sim 0/100$ である。

本発明の触媒は、 $550 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して安定させた後、BET法により測定した比表面積が、 $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが必要である。一般に触媒の比表

面積は、焼成を高い温度で、また長時間にわたって行なうほど小さくなり、この逆に、低い温度で、また短い時間行なうほど大きい傾向にある。比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、担持された金属の分散性が悪く、水素化異性化のための活性点も少数に止まる。その上、酸化ジルコニウムの結晶構造も、単斜晶と正方晶の比率が $20/80$ よりも大きくなりがちであって、好ましくない。触媒中の硫酸根の含有量も、硫黄分にして1質量%以上を確保することが困難になり、その結果、固体超強酸性が発現しない。一方、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるものは、焼成による酸化ジルコニウムの結晶化が進まず、その中の酸化ジルコニウム正方晶構造の割合が低いために、水素化脱硫異性化の活性が低い値に止まる。

本発明の触媒の製造方法には、特に限定はなく、硫酸根を与え、またパラジウム、白金またはニッケルを担持させる方法も、順序も任意であるが、好適なのは、次にあげるような製造方法である。

第一の製造方法は、水酸化ジルコニウムを、硫酸根を与える物質で処理し、得られた処理物にパラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、 $550 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で焼成することからなる。

第二の製造方法は、水酸化ジルコニウムを、硫酸根を与える物質で処理し、 $550 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、得られた焼成物にパラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、ついで $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度において再度焼成することからなる。

第三の製造方法は、水酸化ジルコニウム、硫酸根を与える物質、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を混練し、 $550 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で焼成することからなる。

第四の製造方法は、水酸化ジルコニウムと硫酸根を与える物質を混練し、 $550 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、得られた焼成物にパラジウム化合物、パラジウム化合物および

白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、ついで300～700℃、好ましくは500～600℃の温度で再度焼成することからなる。

上記「硫酸根を与える物質」は、酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムである担体に硫酸根を与えることが可能な物質であれば特に限定されず、0.1～5Nの硫酸、0.1～10モル濃度の硫酸アンモニウム水溶液等が代表的である。これらの水溶液を用いた時、硫酸根を与える物質は、担体に対して重量比で1～10倍の量を使用する。

硫酸根を与えるには、上記液体の硫酸根を与える物質を用いる方法に限らず、例えば、硫酸アンモニウム等の固体の硫酸根を与える物質を担体と混練することによってもよく、焼成安定化を経て、同様の効果を挙げることもできる。混練の手段は、一般に触媒製造に使用されているニーダーであれば、どのようなものでも支障ない。混練に当たっては、適宜の液体たとえば水、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを添加する。担体材料、硫酸根を与える物質および液体をニーダーに装入する順序には、特に制限はない。混練の温度や時間も、触媒の性能が影響を受けない範囲であれば、別段制約されない。また、混練の際には、一般に担体に対して硫黄分換算で1～10重量%の硫酸根を与える物質を使用する。

このほか、硫化水素や亜硫酸ガスのような硫酸根を与える物質を用いて、焼成安定化処理の後に硫酸根を与えることによっても、同様な効果をあげることができる。

触媒に金属を担持させる方法は、金属としてパラジウムを例にとれば、その塩化物、硫酸塩、硝酸塩、テトラアミンパラジウム錯体などの水溶液に担体を浸漬し、引き上げて乾燥する含浸法が代表的である。水溶液の含浸でなく、担持させようとする金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩等を、上記の担体と硫酸根を与える物質との混練時に混合することによっても、金属の担持は可能である。

焼成は、担体を安定化させることが主たる目的であって、酸化性の雰囲気下に、550～800℃の範囲、好ましくは600～750℃の範囲の温度に、0.5～10時間

加熱することによって行なう。焼成を行なうことによって、水酸化ジルコニウムの大部分が酸化ジルコニウムになる。焼成温度が550℃未満では、ジルコニウム化合物中に含まれる水酸化ジルコニウムの割合が多く、正方晶の酸化ジルコニウムの占める割合が少ないため固体酸の性質が発現せず、触媒に水素化脱硫異性化の活性が生じない。一方、高温で焼成すると水酸化ジルコニウムは減るが、温度が800℃を超えると、単斜晶の酸化ジルコニウムの占める割合が多くなり、触媒活性にとって好ましくない。また硫酸根も脱離して行くため、触媒中の硫黄分の量が1質量%未満になり、固体酸強度が低下してしまう。さらにPd等の担持金属のシタリングも起こり、水素化脱硫異性化の活性点が減少する。なお、触媒の焼成を還元雰囲気で行なうと、Pd等の金属または金属化合物の上で硫酸根の結合状態が変化したり、還元分解に起因すると思われる硫酸根の減少が起こったりすることによって、触媒活性が低下する。

焼成は、金属を担持させる前に行なってもよいし、後に行なってもよい。金属を担持させる前に焼成を行なう場合でも、安定化のための焼成は、正方晶構造の酸化ジルコニウムが得られるような条件で行なう。その条件は、前記のように、温度550～800℃、好ましくは600～750℃であり、時間は0.5～10時間である。焼成を金属の担持に先立たせた場合は、金属の担持の後に、さらに300～700℃、好ましくは500～600℃に加熱する再度の焼成を行なうと、触媒の活性化をはかることが好ましい。この触媒活性化のために行なう焼成の好適温度は、担持させようとする金属、より踏み込んでいえば含浸させる金属化合物の分解温度（実際上は酸化物になる温度）によって異なる。例を挙げれば、PdCl₂を含浸させた場合は600℃程度が必要であり、Pd(NH₄)₂Cl₂の含浸ならば300℃を少し上回れば足りる。

本発明の触媒は、上記した焼成すなわち担体安定化のための加熱処理、またはそれと、後続する触媒活性化のために行なう、より低い温度範囲における加熱処理によって使用可能になるが、触媒活性を安定して得るためには、脱硫異性化反応への使用に先立って、活性安定化のための前処理を施すことが好ましい。前処理は、触媒をまず100～500

0℃の温度に1～5時間維持して乾燥し、ついで100～400℃の温度で還元処理することからなる。

得られた本発明の触媒は、必要に応じてアルミナ、シリカアルミナ、シリカ、ボリア、チタニア、活性炭等を混合して使用することもできる。触媒の形状には特に限定がなく、通常この種の触媒に用いられている種々の形状、たとえば打錠成型、押出成型により得られる円柱状、四葉型等を採用することができる。

本発明の触媒を用いて、脱硫と同時に異性化させる原料油としては、原油の常圧蒸留装置から留出したライトナフサ、同じく原油の常圧蒸留装置から留出したホールナフサから分離したライトナフサ、またはライトナフサにマーロックス処理を施したマーロックスナフサなどの、有機硫黄を含有する軽質炭化水素油が好適である。特に好適な原料油は、ASTM (American Society for Testing and Materials) 蒸留温度が25～130℃、好ましくは25～110℃のライトナフサである。有機硫黄の含有量についていえば、0質量 ppm より大きく、700質量 ppm 以下、好ましくは10～500質量 ppm、さらに好ましくは10～200質量 ppm 程度のライトナフサが好適に使用できる。ライトナフサに含まれている有機硫黄化合物の代表例を挙げれば、チオール化合物 ($R-SH$) として2-プロパンチオール ($(CH_3)_2CH-SH$)、エタンチオール C_2H_5-SH 、スルフィド化合物 ($R-S-R$) としてメチルエチルスルフィド $CH_3-S-C_2H_5$ 、ジスルフィド化合物 ($R-SS-R$) としてコチルインプロピルジスルフィド $C_9H_{19}-SS-CH(CH_3)_2$ などである。本発明の触媒を用いれば、これらの硫黄化合物を、原料油の異性化と同時に水素化分解して、脱硫を行なうことができる。

触媒活性をより長期にわたり維持するためには、用いるライトナフサ中の芳香族、不飽和炭化水素および高級炭化水素の量は少ない方がよい。ベンゼン量は5 vol. % 以下、できれば3 vol. % 以下、ナフテン量は1.2 vol. % 以下、できれば9 vol. % 以下、 C_7 化合物は1.5 vol. % 以下、できれば1.0 vol. % 以下とする。

脱硫異性化の反応条件は、

反応温度：140～400℃、好ましくは160～300℃、より好ましくは180～220℃

反応圧力：1.0～4.5MPa、好ましくは1.4～3.5MPa

LHSV：1.0～10h⁻¹、好ましくは1.0～5h⁻¹

H₂/Oil比：1～3mol/mol、好ましくは1.5～2.5mol/mol

である。反応温度が140℃より低いと触媒の寿命が短くなり、一方、400℃以上では固体超強酸性を発現している硫酸根が水素により還元・分解され、触媒の酸強度が低下する結果、水素化脱硫も異性化反応も進行しなくなる。そのほかの条件すなわち反応圧力、LHSV、H₂/Oil比は、従来行なわれている軽質炭化水素油の異性化反応の条件とほぼ同様である。

本発明の触媒は、水素化脱硫異性化触媒として、従来の異性化触媒と置き換えて使用することができる。すなわち、軽質炭化水素油中の有機硫黄化合物を水素化脱硫して硫化水素に変換し、硫黄分を数ppm以下に低減する脱硫と同時に、直接異性化を行なうことが可能である。これにより、オクタン価を向上させた生成油を、一工程で得ることができる。

本発明の触媒は、下記の条件で行なう反応試験により算出される「チオフエン脱硫率」にして、60%以上の性能を発揮する。

(反応原料) チオフエン含有n-ヘキサン(硫黄含有量：500質量ppm)

(反応条件) 反応温度：200℃

反応圧力：1.0MPa

LHSV：5h⁻¹

H₂/Oil比：1mol/mol

(チオフエン脱硫率)

反応開始後4～5時間の間に生成した生成油を高压セパレータ(－50℃に冷却)で捕集し、捕集した生成油5mLと、NaHCO₃水溶液

(濃度 0.6 mol/l) 5 mL とを混合し、 30 秒以上攪拌してからその上澄みを採取し、JIS K 2541に定める「原油および石油製品硫黄分試験方法・微量電量滴定式酸化法」によりその硫黄量を測定する。

$$\text{チオフェン脱硫率 (\%)} = \frac{(\text{原料油中の硫黄量} - \text{反応生成油中の硫黄量})}{(\text{原料油中の硫黄量})} \times 100$$

本発明を製造例、実施例により、さらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

下記の触媒A～M（製造例）、および触媒N（比較例）を製造した。触媒A～J、MおよびNは、製造例1の（1）および（2）のようにして硫酸根含有水酸化ジルコニアを用意し、これに各種のパラジウム塩（白金塩、ニッケル塩）の水溶液を含浸させ、乾燥して焼成する手順に従った。触媒KおよびLは、製造例1の（1）のようにして水酸化ジルコニアを用意し、以下は同様に、各種のパラジウム塩水溶液を含浸させ、乾燥して焼成する手順に従った。

製造例1・触媒A

（1） $\text{Zr}(\text{OH})_4$ の調製

市販のオキシ塩化ジルコニウム $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の 1000 g を 4 L の蒸留水に溶かし、攪拌しながら、そこへ 25% アンモニア水 $\text{NH}_3 \text{ aq.}$ を滴下して、水酸化ジルコニウム $\text{Zr}(\text{OH})_4$ を沈殿させた。さらにアンモニア水を滴下して、水溶液の pH を 9.0 になるように調整し、沈殿した水酸化ジルコニウムを濾過して分離した。濾過後、蒸留水でよく洗浄し、 110°C で一昼夜乾燥させ、水酸化ジルコニウム 490 g を得た。

（2） $\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$ の調製

上記のようにしてオキシ塩化ジルコニウムから調製した水酸化ジルコニウムの 400 g を 1 N 硫酸 4000 g に入れ、 30 分間攪拌した。攪拌後、濾過して固体分を 11

0℃で一昼夜乾燥し、硫酸根を含有する水酸化ジルコニウム $\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$ 4.52 g を得た。

(3) $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ の調製

塩化パラジウム $\text{PdCl}_2 \cdot 1.8 \text{ g}$ を塩酸に溶かした溶液に、硫酸根を与えた水酸化ジルコニウム 1.90 g を入れ、Pd 塩を含浸させた。110℃で一昼夜乾燥した後、マッフル炉に入れて600℃で3時間焼成し、Pd 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 1.35 g を得た。

製造例 2 : 触媒 B

硫酸パラジウム $\text{PdSO}_4 \cdot 1.9 \text{ g}$ を溶かした水溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 2.00 g を入れて、Pd 塩を含浸させた。以下、製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 1.40 g を得た。

製造例 3 : 触媒 C

硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.8 \text{ g}$ を溶かした水溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 1.66 g を入れて Pd 塩を含浸させ、以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 1.20 g を得た。

製造例 4 : 触媒 D

テトラアンミンパラジウムクロライトモノハイドレート $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 2.0 g を溶かした水溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 1.39 g を入れて Pd 塩を含浸させ、以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 1.00 g を得た。

製造例5：触媒E

塩化パラジウム $\text{PdCl}_2 \cdot 1.4 \text{ g}$ を水 10 g に入れ、得られた分散液にアンモニア水を 27.4 g 滴下し、超音波を 10 分間かけて溶解させた（これを溶液（1）とする）。別に、塩化白金酸六水和物 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 1.2 g を水 10 g に溶かしたものへアンモニア水を 7.4 g 滴下し、 55°C の湯せんで温めながら攪拌し、溶解した（これを溶液（2）とする）。溶液（1）と溶液（2）とを混合した溶液（ $\text{pH} 11.6$ ）に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 211.2 g を入れ、 Pd 塩および Pt 塩を含浸させた。以下は製造例1と同様に乾燥および焼成を行なって、 Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 150 \text{ g}$ を得た。

製造例6：触媒F

製造例5において溶液（1）と溶液（2）とを混合した溶液の pH を 10.5 に調整したほかは製造例5と同様にして触媒を製造し、 Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 150 \text{ g}$ を得た。

製造例7：触媒G

製造例5において溶液（1）と溶液（2）とを混合した溶液の pH を 0.8 に調整したほかは製造例5と同様にして触媒を製造し、 Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア $\text{Pd}/\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 150 \text{ g}$ を得た。

製造例8：触媒H

塩化パラジウム $\text{PdCl}_2 1.5 \text{ g}$ を水 20 g に入れ、濃塩酸を 30 mL 滴下し超音波を 10 分間かけて溶解させた（これを溶液（3）とする）。別に、塩化白金酸六水和物 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 1.6 g を水 10 g に溶かした（これを溶液（4）とする）。溶液（3）と溶液（4）とを混合した溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 1

7.2. 9 g を入れ、Pd 塩およびPt 塩を含浸させた。以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア Pd/Pt/SO₄/ZrO₂ 1.23 g を得た。

製造例 9 : 触媒 I

塩化パラジウム PdCl₂ 1.1 g を水 20 g に入れ、濃塩酸を 60 mL 滴下し超音波を 10 分間かけて溶解させた（これを溶液 (5) とする）。別に、塩化白金酸六水和物 H₂PtCl₆・6H₂O の 1.6 g を水 10 g に溶かした（これを溶液 (6) とする）。溶液 (5) と溶液 (6) とを混合した溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 1.74. 2 g を入れ、Pd 塩およびPt 塩を含浸させた。以下は製造例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア Pd/Pt/SO₄/ZrO₂ 1.24 g を得た。

製造例 10 : 触媒 J

製造例 1 に示した方法で用意した硫酸根含有水酸化ジルコニウム 1.21 g を、マッフル炉中 600℃ に 3 時間加熱処理することにより安定化させ、硫酸根含有ジルコニア 8.5 g を得た。塩化パラジウム PdCl₂ 1.9 g を塩酸に溶かした溶液に、上記の硫酸根含有ジルコニア 8.5 g を入れ、Pd 塩を含浸させた。110℃ で一昼夜乾燥した後、マッフル炉で 550℃ に 2 時間焼成し、Pd 担持硫酸根含有ジルコニア Pd/SO₄/ZrO₂ 8.3 g を得た。

製造例 11 : 触媒 K

製造例 1 の (1) に示した方法で用意した水酸化ジルコニウム 1.12 g に市販の硫酸アンモニウム 2.9 g を添加し、攪拌羽根のついたニーダーで水を加えながら 1 時間混練した。得られた硫酸根含有水酸化ジルコニウムを 110℃ で一昼夜乾燥した後、マッフル

ル炉で600℃に3時間焼成して安定化させ、硫酸根含有ジルコニア9.1gを得た。塩化パラジウム2.0gを塩酸に溶かした溶液に、上記の硫酸根含有ジルコニア8.5gを入れ、Pd塩を含浸させた。110℃で一昼夜乾燥した後、マッフル炉で550℃に2時間焼成し、Pd担持硫酸根含有ジルコニアPd/SO₄/ZrO₂8.9gを得た。

製造例12：触媒L

製造例1の(1)に示した方法で用意した水酸化ジルコニウム12.0gに市販の硫酸アンモニウム3.1gとテトラアンミンパラジウムクロライドモノハイドレート1.8gとを添加し、攪拌羽根のついたニーダーで、水を加えながら1時間混練した。得られた硫酸根含有水酸化ジルコニウムを110℃で一昼夜乾燥した後、マッフル炉で600℃に3時間焼成して安定化させ、Pd担持硫酸根含有ジルコニアPd/SO₄/ZrO₂9.3gを得た。

製造例13：触媒M

製造例1の(1)および(2)に従って用意した硫酸根含有水酸化ジルコニウム15.0gを、硫酸ニッケルNiSO₄・6H₂Oの33.6gを溶かした水溶液に入れ、Ni塩を含浸させた。以下は製造例1と同様に乾燥および焼成を行なって、Ni担持硫酸根含有ジルコニアNi/SO₄/ZrO₂11.5gを得た。

比較例：触媒N

塩化白金酸六水和物H₂PtCl₆・6H₂Oの1.5gを溶かした水溶液に、硫酸根含有水酸化ジルコニウム16.8gを入れ、Pt塩を含浸させた。以下は製造例1と同様に乾燥および焼成を行なって、Pt担持硫酸根含有ジルコニアPt/SO₄/ZrO₂11.9gを得た。

触媒A～Nの物性試験結果を、表1にまとめて示した。比表面積の測定には、日本ベル（株）製の高精度全自動ガス吸着装置「BELS-ORP28」を使用した。触媒中の硫黄分の定量は、試料を酸素気流中で燃焼させ、試料中に含まれているSを酸化させてSO₂にし、水分とダストを除去した後、赤外吸収検出器たとえばソリッド・ステート型の検出器により検出することにより行なった。この分析方法によれば、試料中の硫黄分量を0.001～99.99%の濃度範囲で求めることができる。分析装置は、LECO社のSC-132硫黄分分析計を用いた。

Pd、PtおよびNiの金属元素分析はサーモ・ジャレール・アッシュ（Thermo Jarrell-Ash）社の「IRIS-Advantage RP」元素分析計を用い、ユニシール法にて測定資料を調整し測定を行なった。測定試料の調整手順を以下に示す。

- (1) 試料をユニシール（内槽がテフロン製で、外槽がステンレス製の湿式分解ルツボ）に約0.5gを正しく計り採り、水約5mLを注意深く加える。
- (2) Pd、Pt測定時には、王水（塩酸：硝酸＝3：1）を、Ni測定時には塩酸を1mL加える。
- (3) フッ化水素酸を0.5mL加え、ユニシールの蓋をセットし、120℃に設定した乾燥器にて試料を溶解させる（2時間）。
- (4) 冷却後、内容物を50mL全量フラスコ（ポリエチレン製）に移す。
- (5) 測定直前に4%ホウ酸を12mL加え、水を50mLの標線まで加えて、測定試料とする。

表 1 触媒の物性 (その1)

	触媒 A	触媒 B	触媒 C	触媒 D
触媒の構成	Pd/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/SO ₄ /ZrO ₂
担持物質	PdCl ₂	PdSO ₄	Pd(NO ₃) ₂	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂
焼成条件	600°C × 3h	600°C × 3h	600°C × 3h	600°C × 3h
比表面積 (m ² /g)	134	133	138.4	132.4
硫黄分 (質量%)	1.93	1.7	2.01	1.73
金属元素分析値 (質量%)				
P d	0.55	0.36	0.33	0.52
P t				
N i				
ZrO ₂ 結晶構造比				
単斜晶/正方晶	3.5/96.5	3.7/96.3	4.1/95.9	4.3/95.7

表 1 触媒の物性 (その 2)

	触媒 E	触媒 F	触媒 G
触媒の構成	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂
担持物質	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆
焼成条件	600°C × 3h	600°C × 3h	600°C × 3h
比表面積 (m ² /g)	119.1	113.9	103.2
硫黄分 (質量%)	1.52	1.39	1.37
金属元素分析値 (質量%)			
P d	0.38	0.39	0.36
P t	0.18	0.22	0.16
N i			
ZrO ₂ 結晶構造比			
単斜晶 / 立方晶	4.5/95.5	4.6/95.4	5.2/94.8

表 1 触媒の物性 (その 3)

	触媒 H	触媒 I	触媒 J
触媒の構成	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/Pt/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/SO ₄ /ZrO ₂
担持物質	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	PdCl ₂
焼成条件	600°C × 3h	600°C × 3h	600°C × 3h
比表面積 (m ² /g)	149	144.9	103
硫黄分 (質量%)	1.96	1.9	1.64
金属元素分析値 (質量%)			
P d	0.52	1.5	1.0
P t	0.39	0.39	
N i			
ZrO ₂ 結晶構造比			
単斜晶 / 正方晶	4.0/96.0	3.5/96.5	3.6/96.4

表 1 触媒の物性 (その 4)

	触媒 K	触媒 L	触媒 M	触媒 N
触媒の構成	Pd/SO ₄ /ZrO ₂	Pd/SO ₄ /ZrO ₂	Ni SO ₄ /ZrO ₂	Pt SO ₄ /ZrO ₂
担持物質	PdCl ₂	Pd(NH ₄) ₄ Cl ₂	NiSO ₄	H ₂ PtCl ₆
焼成条件	600°C × 3h	600°C × 3h	750°C × 1.5h	600°C × 3h
比表面積 (m ² /g)	134	121.5	120	144.6
硫黄分 (質量%)	2.11	2.04	1.74	1.64
金属元素分析値 (質量%)				
P d	0.99	0.58		
P t				0.35
N i			4.8	
ZrO ₂ 結晶構造比				
単斜晶 / 正方晶	5.5/94.5	4.6/95.4	3.6/96.4	3.1/96.9

実施例 軽質炭化水素油の脱硫異性化反応

触媒充填容量が 3 ~ 1 0 0 m L の固定床流通式反応器を用いて軽質炭化水素油の脱硫異性化を行ない、触媒 A ~ N を評価した。反応条件は、次のとおりである：

反応圧力：1. 4 7 または 2. 9 6 MPa

反応温度：1 8 5 ~ 2 0 0 °C

LHSV：2. 9 または 5 h⁻¹

H₂/Oil 比：2 mol/mol

原料：有機硫黄含有ライトナフサ 3 種 - 未洗ナフサおよびマーロックスナフサ

(1) および (2)、沸点範囲 2 5 ~ 1 1 0 °C (ASTM 蒸留) ならびに硫黄化合物 ((C₃H₇)₂S₂) 添加 n-ペンタン (硫黄分 2 0 0 ~ 3 0 0 質量 ppm 程度)

ライトナフサの他の性状は、表 2 に示すとおりである。

表 2 ライトナフサの性状

原料油種	未洗ナフサ	マーロックス	マーロックス
		ナフサ (1)	ナフサ (2)
C ₄ 化合物	4.62	1.07	2.72
C ₅ 化合物	48.39	51.76	51.73
C ₆ 化合物	42.51	42.73	37.87
C ₇ 化合物	4.31	4.43	7.72
C ₈ 化合物	0.16	0.01	0.43
C ₉ 化合物	0.01	0	0
ナフテン類	5.85	8.5	8.32
芳香族類	1.21	1.36	1.53
硫黄分 (ppm)	438	124	220
密度 (g/cm ³ , 15℃)	0.6523	0.6558	0.6553
計算オクタン価	68	70.3	69.9

ライトナフサの異性化率を表 3 および 4 に示し、有機硫黄化合物を添加した炭化水素油の異性化率を、表 5 および 6 に示す。ここで「異性化率」は、下記の式で定義される。

$$\text{異性化率 (\%)} = (\text{生成油中の } i\text{-C}_5 \text{ の重量\%}) / (\text{生成油中の全 C}_5 \text{ 化合物の重量\%の合計}) \times 100$$

表3 マーロックスナフサの異性化(1)

ナフサ中の硫黄分 S = 124 ppm 沸点範囲 28.1 ~ 91.2 °C

反応温度: 195 °C

反応圧力: 2.96 MPa

LHSV: 2.95 h⁻¹H₂/Oil 比: 2 mol/mol

触 媒	反応時間(h)	C ₅ 異性化率(%)	計算オクタン価
触媒N: Pt/SO ₄ /ZrO ₂	3.3	55.2	75.0
触媒N: Pt/SO ₄ /ZrO ₂	23	47.0	72.3
触媒N: Pt/SO ₄ /ZrO ₂	43	41.1	70.5
触媒A: Pd/SO ₄ /ZrO ₂	5	69.7	79.2
触媒A: Pd/SO ₄ /ZrO ₂	25	66.0	78.2
触媒A: Pd/SO ₄ /ZrO ₂	46	65.4	78.2
触媒A: Pd/SO ₄ /ZrO ₂	142	61.9	77.1
触媒A: Pd/SO ₄ /ZrO ₂	166	62.1	77.2
原 料		41.0	70.3

表4 マーロックスナフサの異性化 (II)

ナフサ中の硫黄分 S = 220 ppm 沸点範囲 26.0 ~ 101.2 °C

反応温度 : 195 °C

反応圧力 : 2.96 MPa

LHSV : 2.9 h⁻¹H₂/Oil 比 : 2 mol/mol

触 媒	反応時間 (h)	C ₅ 異性化率 (%)	計算オクタン価
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	5	67.3	78.7
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	23.5	62.2	77.3
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	43.5	61.2	77.0
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	139.5	58.2	76.0
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	194.5	56.2	75.4
触媒 A : Pd/SO ₄ /ZrO ₂	331.5	55.6	75.1
原 料		40.8	69.9

表5 有機硫黄化合物添加n-ヘキサンの異性化 (その1)

原料: $n\text{-C}_6\text{H}_{14} - (n\text{-C}_6\text{H}_{14})_2\text{S}_2$ (S = 300 ppm)

反応温度: 200°C

反応圧力: 1.47 MPa

LHSV: 5 h⁻¹H₂/Oil 比: 2 mol/mol

触媒	反応時間(h)	C ₅ 異性化率(%)
触媒A: Pd/SO ₄ /ZrO ₂ -PdCl ₂	2.7	65.5
	4.05	65.4
	7.1	64.5
触媒B: Pd/SO ₄ /ZrO ₂ -PdSO ₄	2	66.9
	5.65	66.6
	7.28	65.8
触媒C: Pd/SO ₄ /ZrO ₂ -Pd(NO ₃) ₂	2.5	65.9
	5.5	61.5
	8	61.1
触媒D: Pd/SO ₄ /ZrO ₂ -Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	3.33	69.4
	5.67	70.1
	6.92	69.7
触媒E: Pt/Pd/SO ₄ /ZrO ₂ Pt/Pd=0.18/0.38	2.32	70.2
	4.58	69.6
	6.73	69.7
触媒F: Pt/Pd/SO ₄ /ZrO ₂ Pt/Pd=0.22/0.39	2.05	66.0
	4.03	67.1
	7.55	66.9

表5 有機硫黄化合物添加n-ペンタンの異性化 (その1の続き)

触媒	反応時間(h)	C ₅ 異性化率(%)
触媒G : Pt/Pd/SO ₄ /ZrO ₂ Pt/Pd 0.16/0.36	1.82	68.8
	3.92	67.5
	6.58	66.6
触媒J : Pd/SO ₄ /ZrO ₂ PdCl ₂	2.4	64.2
	4.32	64.4
	7.21	63.8
触媒K : Pd/SO ₄ /ZrO ₂ PdCl ₂	2.01	67.2
	4.55	66.2
	6.92	66.1
触媒L : Pd/SO ₄ /ZrO ₂ Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	2.19	65.4
	4.87	64.9
	7.32	65.1
触媒M : Ni/SO ₄ /ZrO ₂ NiSO ₄	3.25	60.9
	5.98	61.4
	8.42	57.3
触媒N : Pt/SO ₄ /ZrO ₂ H ₂ PtCl ₆	2.1	22.4
	4.2	9.4
	5.3	3.2

表6 有機硫黄化合物添加n-ペンタンの異性化(その2)

原料: $n-C_5 + EtSMe$ ($S = 200 \text{ ppm}$)反応温度: 200°C 反応圧力: 2.96 MPa LHSV: 5 h^{-1} H_2/Oil 比: 2 mol/mol

触媒	Pt/Pd 比	反応時間(h)	C_5 異性化率 (%)
触媒A: $Pd/SO_4/ZrO_2$	0/0.5	2	73.2
		5	73.3
		8	73.3
触媒H: $Pt/Pd/SO_4/ZrO_2$	0.39/0.52	2	72.3
		5	72.4
		8	72.2
触媒I: $Pt/Pd/SO_4/ZrO_2$	0.39/1.5	2	73.5
		5	73.4
		8	73.4
触媒N: $Pt/SO_4/ZrO_2$	0.35/0	2	70.8
		5	66.7
		8	41.6

有機硫黄化合物を添加した炭化水素油の脱硫率を、表7に示す。

表7 チオフェン含有n-ヘキサンの脱硫反応

原料: n-C₆+チオフェン (S = 500 ppm)

反応温度: 200℃

反応圧力: 1.0 MPa

LHSV: 5 h⁻¹H₂/Oil 比: 1 mol/mol

触 媒	反応時間 (h)	チオフェン脱硫率 (%)
触媒A: Pd/SO ₄ /ZrO ₂	4~5	98.2
触媒H: Pt-Pd/SO ₄ /ZrO ₂	4~5	97.5
触媒I: Pt/Pd/SO ₄ /ZrO ₂	4~5	97.9
触媒J: Pd/SO ₄ /ZrO ₂	4~5	88.9
触媒M: Ni/SO ₄ /ZrO ₂	4~5	90.2
触媒N: Pt/SO ₄ /ZrO ₂	4~5	33.5

上記した実施例のデータをみると、本発明に従う触媒A~Mを使用した場合には、反応生成油中の有機硫黄化合物を60%以上、硫化水素に変換して除去する触媒性能が発揮できることが明らかであり、それから、有機硫黄化合物を高い濃度で含有する軽質炭化水素を対象に異性化反応を行なったときに、触媒のもつ異性化性能を長時間維持できることがわかる。これに対し、比較例の触媒Nを使用した場合には、脱硫性能が低いことに起因して、高濃度の有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素の異性化反応において、異性化率が時間の経過とともに低下してしまい、実用性のあるプロセスを構成することができない。

産業上の利用可能性

本発明の触媒は、軽質炭化水素油の異性化反応触媒として高い活性を有するだけでなく、耐硫黄性を有し、異性化反応条件において有機硫黄化合物も水素化脱硫することができる。このため、有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油の異性化に当たって、従来技術においては不可欠な前処理であった脱硫処理を行なう必要がなくなった、具体的にいえば、従来の異性化用の固定床触媒反応装置にこの触媒を充填して有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油を、水素とともに流通させるだけで、異性化プロセスを完成することができる。従って本発明によれば、従来のものより簡易な設備を用い、低減されたランニングコストをもって、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化を実施することができる。

請 求 の 範 囲

1. 軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒組成物であつて、酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムからなる担体、該触媒組成物総重量に対して硫黄分にして1～3質量%の硫酸根、および該触媒組成物総重量に対して(1) 0.05～1.0質量%のパラジウム、(2) 0.05～1.0質量%のパラジウムおよび0.05～1.0質量%の白金、または(3) 0.05～1.0質量%のニッケルからなり、550～800℃の温度での焼成安定化後の比表面積が50～150 m²/gである触媒組成物。
2. 白金とパラジウムとの割合(Pt/Pd原子比)が、0.1～4である請求の範囲1の触媒。
3. 請求の範囲1に記載した触媒組成物を製造する方法であつて、
 - (1) 水酸化ジルコニウムを硫酸根を与える物質で処理し、得られた処理物にパラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、550～800℃の温度で焼成する、
 - (2) 水酸化ジルコニウムを硫酸根を与える物質で処理し、550～800℃の温度における焼成を行ない、得られた焼成物にパラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、300～700℃の温度で焼成する、
 - (3) 水酸化ジルコニウム、硫酸根を与える物質、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を混練し、550～800℃の温度で焼成する、または
 - (4) 水酸化ジルコニウムと硫酸根を与える物質を混練し、550～800℃の温度における焼成を行ない、得られた焼成物にパラジウム化合物、パラジウム化合物および

白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、300～700℃の温度で焼成することからなる製造方法。

4. 請求の範囲1記載の触媒組成物に、硫黄分含有量700質量 ppm 以下の軽質炭化水素油と水素とを、温度：140～400℃、圧力：1.0～4.5MPa、LHSV：1.0～10h⁻¹、H₂/Oil 比：1～3mol/mol の反応条件下に接触させることを特徴とする軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法。

5. 該触媒組成物の白金とパラジウムとの割合（Pt/Pd 原子比）が、0.1～4である請求の範囲4記載の方法。

6. 請求の範囲1または2記載の触媒組成物の、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化のための用途。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J 27/053, C10G 69/08, 35/085, 45/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C10G 1/00-75/04, C07B 61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L(QUESTEL) ISOMERISATION AND HYDROGENATION AND (LIGHT AND HYDROCARBON AND OIL)

JICST(JOIS) ((Suisoka * Datsuryu * Iseika) * Shokubai) * Zirconi? (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-68144, A (Shin Daikyowa Sekiyu Kagaku K.K.), 07 March, 1990 (07.03.90), Claims; page 3, upper right column, lines 14- 20 (Family: none)	1-6
A	JP, 6-210176, A (NIPPON OIL COMPANY, LTD.), 02 August, 1994 (02.08.94), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 9-103681, A (JAPAN ENERGY CORPORATION), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 9-290160, A (Sekiyu Sangyo Kasseika Center, et al.), 11 November, 1997 (11.11.97), Par. Nos. 0027, 0031, 0032; Examples (Family: none)	1-6
P, A	JP, 11-181448, A (Cosmo Research Institute, et al.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims & WO, 99/33937, A1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2000 (14.03.00)Date of mailing of the international search report
28 March, 2000 (28.03.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B 01 J 27/053, C10G 69/08, 35/085, 45/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B 01 J 21/00-38/74, C10G 1/00-75/04, C07B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L(QUESTEL) ISOMERISATION AND HYDROGENATION AND (LIGHT AND HYDROCARBON AND OIL)
 JICSTウェイク(JOIS) (イリカ * タツユウ * セイカ * ショカバイ * ジルコ)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-68144, A (新大協和石油化学株式会社) 7.3月, 1990(07.03.90), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第14-20行 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 6-210176, A (日本石油株式会社) 2.8月, 1994(02.08.94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 9-103681, A (株式会社ジャパンエナジー) 22.4月, 1997(22.04.97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 9-290160, A (財団法人石油産業活性化センター 外1名) 11.1月, 1997(11.11.97), 段落0027, 0031, 0032, 実施例 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等にも及ぶ文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.03.00

国際調査報告の発送日

28.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

印

4 G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP, 11-181448, A(株式会社コスモ総合研究所 外1名)6.7月.19 99(06.07.99), 特許請求の範囲&WO. 99/33937, A1	1-6